

СТРУКТУРА α -МОДИФИКАЦИИ КИСЛОРОДА

Р.А.Алиханов

Проведенные нейтронографические исследования твердого кислорода при 27; 20,4 и 4,2°К позволили получить надежные дебаеграммы β и α модификаций O_2 [1].

Картина дифракции нейтронов на αO_2 (при 20,4°К) приведена на рис.1 (где в малом масштабе также воспроизводится дебаеграмма βO_2). Соответствующего аналога среди опубликованных до настоящего времени набора дифракционных линий, приписываемых α -фазе кислорода нет [2-5]. Во всех предыдущих работах полученные результаты относились к смеси β - и α -модификаций, возникавшей из-за неудачных условий эксперимента, при которых осажденные образцы кислорода имели значительный градиент температуры, перекрывавший интервал от температуры ванны (20; 16; 20,5; 20°К) до температуры $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода - 23,88°К.

В настоящей работе, методика которой описана ранее [1], дифракционные картины, полученные при 20,4 и 4,2°К, тождественны и принадлежат α -модификации, с другой стороны, их общая структура весьма подобна наблюдаемой в β -фазе при 27°К.

Подобие относится как к положению линий, так и к характеру распределения интенсивностей среди них (см. рис.1).

При детальном сравнении нейтронограмм обращает особое внимание неизменность двух линий при $21^{\circ}11'$ и $43^{\circ}16'$, а также появление в дебаеграмме αO_2 новых рефлексов ($16^{\circ}45'$, $19^{\circ}45'$, $33^{\circ}39'$ и $47^{\circ}33'$) и разрежение плотной группы отражений при углах свыше 50° .

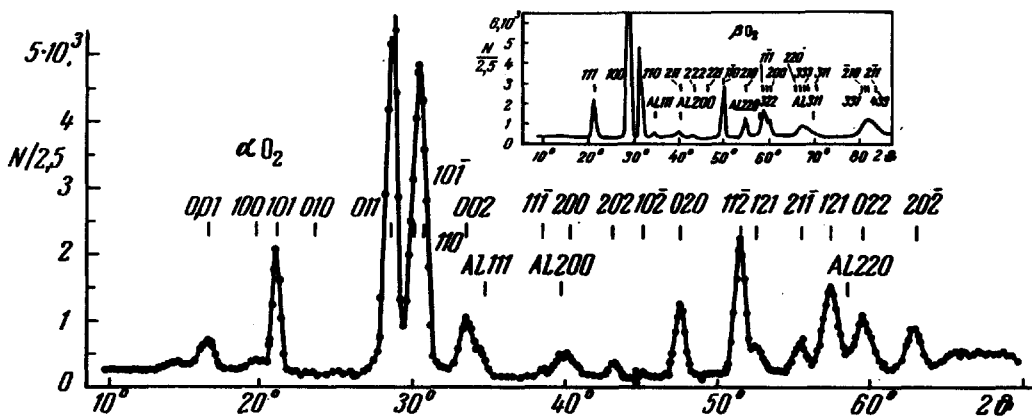


Рис.1

То обстоятельство, что в нейтронограммах есть неизменные отражения, а также общее сходство дифракционных картин обеих модификаций послужило полезным методическим указанием, позволившим определить структуру α -модификации кислорода. В качестве исходной гипотезы использовано предположение о том, что $\beta \rightarrow \alpha$ -переход сопровождается незначительным смещением кислородных молекул из положений, занимаемых ими в ромбоэдре βO_2 ($0: \pm(u, u, u)$, $u = 0,055$). Схема подхода к решению задачи о структуре αO_2 дана на рис.2. Здесь вычерчена ромбоэдрическая сетка βO_2 в трех проекциях.

В центре изображены четыре соседних ромбоэдрических ячейки, плоскости симметрии которых совпадают с плоскостью чертежа. Линия, пронумерованная 1-2-3, разделяет две пары ячеек по плоскостям (100), перпендикулярным плоскости чертежа. Вид со стороны плоскостей (100) (вид сбоку) дан в левом верхнем углу рисунка, где два ромба указывают относительное расположение ячеек внутри пары. Проекция, изображенная в нижней части рисунка, — вид на ячейки сверху — вдоль ромбоэдрической оси с сечениями по трем соседним базисным плоскостям (111) на уровнях, обозначенных 1, 2, 3.

В описанную выше ромбоэдрическую сетку вписана другая решетка, изображенная на рис.2 жирной линией. Плоскости (110) двух ячеек, расположенных по диагонали, ограниченные попарно плоскостями типа (211) и (110) дают новую ячейку, которая, как видно из построения, должна быть моноклинной объемноцентрированной с пространственной симметрией типа $I 2/m$, а в принятых обозначениях (при другом варианте построения) $C_{2h}^3 - C 2/m$.

Имея ввиду предложенную схему $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода и рассматривая совместно дебаеграммы β - и α -модификаций, можно теперь проиндцировать часть рефлексов нейтронограммы αO_2 .

Из построения ячейки следует, что d_{001} , d_{010} и d_{100} αO_2 должны быть близки к удвоенным значениям d_{110} , $d_{1\bar{1}0}$ и d_{211} βO_2 . Ниже приведены значения $2d$ (βO_2) и межплоскостные расстояния αO_2 , вычисленные по положению первых четырех пиков (см. таблицу).

Т а б л и ц а

βO_2			αO_2		
hkl	$2d$	d	d	$2d$	hkl
110	5,108		4,773		001
211	4,016		4,024		100
111		3,752	3,782		101
110	3,308			3,448	020
			2,795		011

Максимальное $d(\alpha O_2)$, отвечающее первому пику ($2\theta = 16^\circ 45'$) нейтронограммы отличается от $2d_{110}(\beta O_2)$ на 65%. Следующий пик ($19^\circ 54'$) очень мал по интенсивности, однако, его положение удачно совпало с $2d_{211}(\beta O_2)$. Далее в таблице проведено сравнение межплоскостных расстояний пика, неизменившегося внешне при $\beta \rightarrow \alpha$ -переходе, и указана его индексация, следующая из построения ячейки. Наконец, третий член семейства $\{100\}$ (010) на нейтронограмме αO_2 , как выясняется, отсутствует. Рефлексов, давших бы величину d , достаточно близкую к $2d_{1\bar{1}0}(\beta O_2)$ нет. Здесь в ходе расшифровки было использовано предположение о том, что кроме равенства нулю структурного ядерного фактора равен нулю (в отличие от (001) и (100)) и магнитный структурный фактор (010).

Однако значение d_{011} удалось найти, используя рефлексы при больших углах рассеяния, имея ввиду отражение (020). Среди пиков вблизи 50° наблюдаются два отражения ($47^\circ 33'$ и $51^\circ 33'$), для которых $2d$ соответственно равны: 3,448 и 3,197. Выбор пал на первое из этих значений, так как при этом расчетная величина $d_{011} = 2,794$ (следующего по порядку межплоскостного расстояния моноклинной решетки) оказалась в превосходном согласии с наблюдаемой. В данном случае такой критерий имеет все основания по той причине, что отражение (011) является наиболее интенсивным отражением нейтронограммы.

Располагая набором данных, приведенных в таблице, не представляло труда найти параметры элементарной ячейки α -модификации кислогода: $a = 4,284 \pm 0,009$; $b = 3,448 \pm 0,007$; $c = 5,081 \pm 0,011$; $\beta = 110^\circ 4' \pm 1'$.

Индексы всех последующих рефлексов расположились в последовательности, указанной над рефлексами рис.1.

Ячейка содержит две молекулы кислорода, а его плотность при температуре 20,4°K равна $1,489 \pm 1/см^3$. Следовательно, при $\beta \rightarrow \alpha$ -переходе изменения плотности практически не происходит в отличие от $\gamma \rightarrow \beta$ -перехода, при котором она возрастает на 13%.

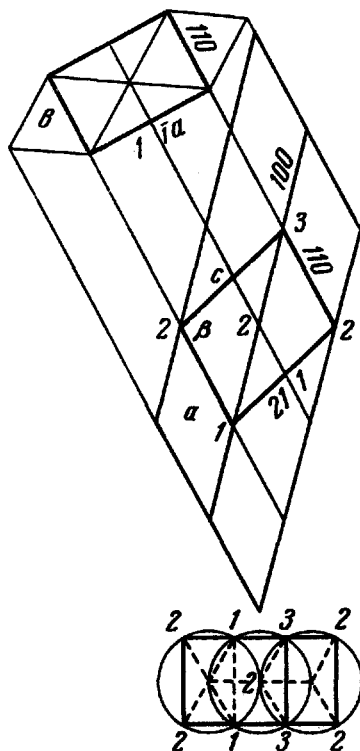


Рис.2

Предварительные расчеты координат атомов кислорода подтвердили принятую модель $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода, в которой ось молекулы O_2 фиксируется вдоль ромбической оси β O_2 .

Универсальное определение координат атомов осуществлено совместно с Е.Б.Вул и Ю.Г.Федоровым [6] методом нелокального поиска, применяемого ранее к задачам рентгеноструктурного анализа [7].

В ходе поиска, осуществленного во всей области возможных значений координат атомов, была установлена единственность найденного решения, а именно найдены следующие значения координат атомов кислорода: $\pm(x, 0, z)$; $\pm(1/2 + x, 1/2, 1/2 + z)$. $x = 0,104$, $z = 0,044$, $R = 5,9\%$.

Магнитная структура α -модификации кислорода как следует из нейтронограммы, содержащей отражения с нечетной суммой индексов, антиферромагнитна, причем магнитные моменты ориентированы вдоль оси кристалла и перпендикулярно оси молекул.

Институт
физики высоких давлений
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
30 марта 1967 г.

Литература

- [1] Р.А.Алиханов. Proc. 3 rd Reg. Conf., Prague, 127, 1963; ЖЭТФ, 45, 812, 1963; J. de Phys., 25, 449, 1964; Препринт ИТЭФ № 460, 1966.
- [2] I.L.Mc Lennan, I.O.Wilhelm. Phil. Mag., 7/3, 383, 1927.
- [3] M.Ruhemann. Zs. Phys. 76, 368, 1932.
- [4] Н.Н.Моу. Leiden Comm., N 233 a, 1932.
- [5] М.Нörl. Acta Cryst., 15, 845, 1962.
- [6] Р.А.Алиханов, Е.Б.Вул, Ю.Г.Федоров. Abstracts VII Intern. Congress Crystall ographys.; P. 88, 1966.
- [7] И.М.Гельфанд, И.И.Пятецкий-Шапиро, Ю.Г.Федоров. ДАН, 152, 191, 1963.